

Список літератури: 1. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія. – К.: Либідь, 1993. – 540 с.;
2. Делимарский Ю.К. Химия ионных расплавов. – К.: Наукова думка, 1980. – 327 с.

Поступила в редколлегию 09.04.08

УДК 544.725.2

Д.Г. МЕДЯНЦЕВА,

С.В. ШИШКИНА, канд. техн. наук, ВятГУ, г. Киров, Россия

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН В РАСТВОРАХ НИТРАТА АММОНИЯ

З метою вивчення можливості застосування електродіалізу для знесолення стічних вод, що містять з'єднання аміаку вивчена електрохімічна поведінка гетерогенних іонообмінних мембран МК-40 і МА-40 у розчинах нітрату й хлориду й амонію. Показане, що в розчинах нітрату амонію структурні й транспортні характеристики мембрани МА-40 перетерплюють зміни, що не приводять, однак, до зниження її ефективності в процесі електродіалізу.

With the purpose of study of an opportunity of application electrodialysis for desalination of waste water containing of ammonia compounds the electrochemical behaviour heterogeneous ion-exchange membranes MC-40 and MA-40 in ammonium nitrate and ammonium chloride solutions is investigated. Is shown, that in solutions of ammonium nitrate the structural and transport characteristics of a membrane MA-40 are undergone by changes which are not resulting, however, in decrease of its efficiency in the electrodialysis process.

Эффективность электродиализной переработки растворов солей аммония показана в ряде работ [1 – 3]. Однако транспортные свойства ионообменных мембран в аммиакатных растворах изучены недостаточно. Ранее [2] нами было показано, что в растворах NH_4Cl существенно снижается предельный ток вольтамперной характеристики (ВАХ) анионитовой мембраны и она становится ограничителем рабочей плотности тока электродиализатора.

Целью настоящей работы было изучение транспортных свойств гетерогенных ионообменных мембран МК-40 и МА-40 в растворах нитратов и хлоридов натрия и аммония методом вольтамперометрии, позволяющим оценить свойства мембран в условиях, близких к условиям их эксплуатации, и методом кондуктометрии, позволяющим получить данные, связывающие поведение мембран с их структурой.

Методика эксперимента. Для снятия ВАХ мембран применялась проточная четырехкамерная ячейка с двумя рабочими камерами, разделенными исследуемой мембраной, потенциостат П-5848 и высокоомный вольтметр ВР-11. Сопротивление мембран измерялось ртутно-контактным методом с помощью прибора Е7-20 на частоте переменного тока 200 кГц. Электропроводность растворов измерялась кондуктометром «Анион-4120».

Обсуждение результатов. Полученные значения предельных токов в исследуемых растворах для мембраны МК-40 можно расположить в следующий ряд: $i_{np, NH_4NO_3} > i_{np, NH_4Cl} > i_{np, NaCl}$, а для мембраны МА-40: $i_{np, NH_4NO_3} > i_{np, NaCl} > i_{np, NH_4Cl}$.

Величина предельного тока определяется свойствами системы, состоящей из мембраны и прилегающих к ней диффузионных пограничных слоев [5] и в первом приближении может быть описана известным уравнением: $i_{np.} = FDC / d(\bar{t}_i - t_i)$, где F – константа Фарадея; D – коэффициент диффузии растворенной соли; C – концентрация раствора; d – толщина диффузионного пограничного слоя; \bar{t}_i, t_i – числа переноса i -го вида ионов в фазе мембраны и в растворе соответственно. Тогда для идеально селективной мембраны ($t \approx 1$) в различных электролитах [6] можно записать:

$$\frac{i_{np}^A}{i_{np}^B} = \frac{D_A}{D_B} \cdot \frac{(1 - t_{\pm}^B)}{(1 - t_{\pm}^A)} \quad (1)$$

То есть изменение величины предельного тока при переходе от одного электролита к другому обусловлено кинетическими характеристиками ионов в растворе и может быть рассчитано (таблица).

Таблица

Экспериментальные и расчетные значения $i_{np,A}/i_{np,B}$

Тип мембраны	$i_{np, NH_4NO_3} / i_{np, NH_4Cl}$		$i_{np, NH_4NO_3} / i_{np, NaCl}$		$i_{np, NH_4Cl} / i_{np, NaCl}$	
	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.
МА-40	2,08	2,48	3,00	3,66	1,50	4,11
МК-40	1,82	3,07	1,33	2,04	2,91	3,40

Расчетные значения отличаются от экспериментальных, что может быть связано с изменением электропроводности мембран (рисунок).

Для катионообменной мембраны $\bar{c}_{NH_4NO_3}^v > \bar{c}_{NaCl}^v$, что связано, по-видимому, с более низкой подвижностью ионов Na^+ (52 [7]) по сравнению с ионами NH_4^+ (76). Снижение проводимости мембраны МА-40 при переходе к аммиакатным растворам может быть связано с депротонированием ее функциональных групп образующимся в результате гидролиза гидратом аммиака $NH_3 \cdot H_2O$ [2], необменно поглощаемым мембраной, что снижает количество активных функциональных групп. В растворах NH_4NO_3 помимо депротонирования, по-видимому, играет роль более низкая подвижность иона NO_3^- (74) по сравнению с ионом Cl^- (80).

Согласно микрогетерогенной модели строения набухшей мембраны [5] ее электропроводность χ^* связана с электропроводностью равновесного раствора c и гелевой фазы \bar{c} уравнением $c^* = \bar{c}^{f_1} c^{f_2}$, где $f_1 + f_2 = 1$ – объемные доли гелевой и межгелевой фаз соответственно. По определенным из полулогарифмических зависимостей (рис.) значениям объемной доли межгелевой фазы f_2 можно заключить, что переход к раствору нитрата аммония не приводит к структурным изменениям в мембране МК-40, а в мембране МА-40 объемная доля межгелевых промежутков резко снижается, возможно, из-за низкой гидратации ионов NO_3^- [7]. Это делает мембрану гораздо более селективной, что в большей степени отвечает условию, принятому нами для уравнения (1) ($t \approx 1$). Возможно, именно вследствие этого расчетные значения соотношений предельных токов в этих условиях ближе к экспериментальным (таблица).

Вывод: в растворах нитрата аммония структурные и транспортные характеристики мембраны МА-40 претерпевают изменения, не приводящие, однако, к снижению ее эффективности в процессе электродиализа.

Список литературы: 1. Заболоцкий В.И., Березина Н.П., Никоненко В.А. и др. // Мембраны. – 1999. – № 4. – С.4 – 27 2. Шишкина С.В., Масленикова И.Ю. // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1998. – Т. 6, № 3. – С. 41 – 47 3. Комплексная переработка минерализованных вод. Сб. науч. тр. под ред. Пилипенко А.Т. – К.: Наук. думка, 1989. – 284 с. 4. Медянцева Д.Г., Шишкина С.В. Электродиализное концентрирование растворов нитрата аммония // Ионный перенос в органических и неорганических мембранах: Российская конференция с международным участием. Туапсе, Россия, 29 мая – 3 июня 2006 г. – С. 117 – 118. 5. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Транспорт ионов в мембранах. – М.: Высшая школа, 1996. – 392 с. 6. Лоза Н.В., Березина Н.П., Никоненко Н.А. и др. Мембранная вольтамперометрия для характеристики ионообменных мембран. //

Ионный перенос в органических и неорганических мембранах: Российская конференция с международным участием. Краснодар, Россия, 17 – 20 мая 2005г. – С. 74 – 76; 7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1979. – 349 с.

Поступила в редколлегию 08.04.2008

УДК 541.138.2

Н.В. НАСТАПОВА, канд. хим. наук, **В.В. ЯНИЛКИН**, докт. хим. наук,
А.С. СТЕПАНОВ, **В.А. МАМЕДОВ**, докт. хим. наук,
А.А. КАЛИНИН, канд. хим. наук, ИОФХ КазНЦ РАН, Казань, Россия

СВЯЗЫВАНИЕ КАТИОНОВ ТРИОКСАДИХИНОКСАЛИНА- ДИИНДОЛИЗИНОЦИКЛОПЕНТАДЕКАФАНом И ЕГО АЦИКЛИЧЕСКИМ АНАЛОГОМ

Методом циклической вольтамперометрии исследовано связывание ионов Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} (I группа), H^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} (II группа), Ca^{2+} , Pb^{2+} (III группа) 2¹,3¹-дифенил-1²,4²-диоксо-7,10,13-триокса-1,4(3,1)-дихиноксалина-2(2,3),3(3,2)-дииндолизинациклопентадекафаном (**1**) и его ациклическим аналогом (**2**) в среде MeCN/0.1 M Bu₄NBF₄. Сделан вывод, что ионы I группы не связываются этими соединениями, для ионов II группы наблюдается обратимое редокс-переключаемое связывание карбамоильными группами хиноксалиновых фрагментов, а ионы III группы связываются 3,6,9-триоксиундекановым фрагментом не только исходными соединениями и катион-радикалами **1**, **2**, но и дикатионом **1**. Такое связывание ионов Ca^{2+} , Pb^{2+} приводит к стабилизации дикатиона **1**.

The binding of cations Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} (group I), H^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} (group II), Ca^{2+} , Pb^{2+} (group III) by 2¹,3¹-diphenyl-1²,4²-dioxo-7,10,13-trioxa-1,4 (3,1) -diquinoxalina-2 (2,3), 3 (3,2) -biindolizina-cyclopentadecaphane (**1**) and by its acyclic analogue (**2**) was studied by the method of cyclic voltammetry in MeCN/0.1 M Bu₄NBF₄. The investigation reveals that the compounds **1**, **2** do not bind the ions of the first group. For the ions of the group II reversible redox-switched linkage by carbamoyl groups of quinoxalines fragments is observed. The ions of the group III can be bonded not only by initial compound **1**, **2**, but also by radical cations and dication **1**. Such a binding of ions Ca^{2+} , Pb^{2+} results in stabilization of dication **1**.

Редокс-переключаемое (электропереключаемое) молекулярное связывание молекулами рецепторов (хозяев) субстратов (гостей) представляет интерес с точки зрения создания систем молекулярного распознавания, селективных сенсоров и экстрагентов, молекулярных устройств и машин и т.д. [1 – 8].